

C) FILE CA

XP-002196571

AN - 124:32171 CA
TI - Oxygen-scavenging coating materials
IN - Kihara, Hideta; Seki, Kiiro; Nishimura, Toshiaki; Asakura, Mitsuhiro;
Matsuda, Mitsuhiro; Shinohara, Toshio
PA - Mitsubishi Gas Chemical Co, Japan; Dainippon Toryo Kk
SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DT - Patent
LA - Japanese
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN	- JP6329952	A	19941129	JP 1993-117023	19930519
AB	The title coating materials giving coating films with good O barrier properties contain film-forming components contg. structure NCH ₂ and oxidn. catalysts. Thus, Epikote 1001 was mixed with Mn naphthenate, solvents, and a curing agent (obtained by treating 319.4 g PhOH with 231 m- xylylenediamine and 329.6 g 37% formalin) to give a coating compn., which was spread on a polyester film at dry thickness 200 .mu.m, then dried at room temp. for 1 wk to give a film showing O absorption ra				

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329952

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 D 5/00

5/08

7/12

識別記号

P S D

P P X

P P Y

P Q E

P S L

序内整理番号

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-117023

(22)出願日

平成5年(1993)5月19日

(71)出願人 000004468

三菱瓦斯化学株式会社

京都市千代田区丸の内2丁目5番2号

(71)出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(72)発明者 木原 秀太

神奈川県平塚市東八幡6丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社プラスチックスセンター

(74)代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

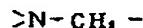
(54)【発明の名称】 酸素捕捉性塗料

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的是、塗膜が酸素を捕捉することにより酸素バリヤー性の大きな塗膜を与える塗料を提供することを目的とする。

【構成】 下記の化1の骨格構造をもつ塗膜形成成分および酸化触媒を含む酸素捕捉性塗料である。

【化1】



(2)

特開平6-329952

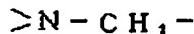
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化1の骨格構造をもつ塗膜形成成分および酸化触媒を含む酸素捕捉性塗料。

【化1】



【請求項2】 化1の骨格構造が下記の化2の骨格構造である請求項1に記載の酸素捕捉性塗料。

【化2】



【請求項3】 化1の骨格構造を持つ塗膜形成成分がエポキシ樹脂組成物である請求項1に記載の酸素捕捉性塗料。

【請求項4】 エポキシ樹脂組成物がエポキシ樹脂とフェノール及び／またはアルキルフェノール及びアルデヒド化合物残基を含むマンニッヒ塩基を含む請求項3に記載の酸素捕捉性塗料。

【請求項5】 化1の骨格構造を持つ塗膜形成成分がウレタン樹脂組成物である請求項1に記載の酸素捕捉性塗料。

【請求項6】 酸化触媒が遷移金属化合物である請求項1に記載の酸素捕捉性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗膜が酸素を吸収することにより酸素バリアー性の大きな塗膜を与える塗料に関するものであり、特に下地金属の酸化を防ぐ防食塗料として有効である。

【0002】

【従来の技術】 下地の保護は塗料の機能として重要であり金属下地の防食性では塗膜の酸素透過性が重要な因子であることは、Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 17巻1号、(1978年)46頁、および色材協会誌、62巻1号、(1989年)28頁等で多くの報告がなされており、周知の事実である。これまで酸素バリアー性を向上させるために酸素透過性の小さな樹脂の選択、架橋密度の向上、偏平顔料の使用、厚膜化など多くの改良が提案されてきた。しかし、酸素透過性の小さな樹脂は樹脂の種類、形態、物性の面で加熱工程が必要、樹脂が水系分散体であるなど制約を受けることが多い塗料製造、塗装作業、塗膜物性をすべて満足させることは困難である。

【0003】 また、架橋密度を向上させた塗料、偏平顔料を使用した塗料は、塗料として特殊なものとなり被塗物、塗装下地、塗装条件等が限られる場合が多い。また極度の厚膜化については特殊な塗装方法が必要になるなど塗装条件が制約されることが多い。これらのことから酸素透過性の小さな塗膜を与える塗料は塗料化、塗装に

制約が大きく、なおかつ充分な酸素バリアー性を実現する塗膜を得ることは極めて困難であった。

【0004】

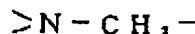
【発明が解決しようとする課題】 塗膜の防食性を向上するためには酸素バリアー性を向上することが有効であるが、上記のようにそれ解决すべき課題を抱えている。従来の塗料の製造、塗装作業、塗膜物性を保持したまま酸素バリアー性のある塗膜を形成する塗料が要求されていた。

10 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記の如き課題を解決すべく酸素捕捉性組成物について鋭意研究した結果、エポキシ樹脂またはウレタン樹脂塗料等に酸化触媒、一定の骨格構造を有する塗膜成分を添加すると、形成される塗膜が善し酸素吸収性を示し、なおかつその酸素吸収性により、硬化塗膜が酸素バリアー性を有することを見だし、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、下記に示す化3の骨格構造を有する塗膜形成成分および酸化触媒を含む酸素捕捉性塗料に関するものである。

20 【0006】

【化3】



【0007】 本発明で用いられる塗膜形成成分は、上式の化3で表される骨格構造を塗膜形成成分中に含む化合物であり、具体的には、エポキシ樹脂組成物やウレタン樹脂組成物等を挙げることができる。

【0008】 エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、及び／又はエポキシ基と反応可能な硬化剤とから成る組成物であり、化3の骨格構造は、エポキシ樹脂、硬化剤、もしくはエポキシ樹脂と硬化剤との反応によって新たに生ずるものも含まれていてよい。本発明の塗料に使用するエポキシ樹脂としては、一般に塗料用に使用されるエポキシ樹脂が使用でき、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、テトラグリシルメタキシリレンジアミンで代表されるアミノ基含有エポキシ化合物などが挙げられる。

【0009】 又、エポキシ樹脂用硬化剤としては、通常用いられているアミン類及びその変成物、ポリアミノアミド化合物等が使用でき、ジエチレンテトラミン、テトラエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等のジアミン類、これらのジアミン類とアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸等のジカルボン酸類とのポリアミノアミド化合物、ホルムアルデヒドおよびフェノールとの反応で得られるマンニッヒ塩基、アクリルニトリル、メチルメタクリレート等のビニル化合物との付加体、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ブチルグリシルエー

(3)

特開平6-329952

4

テル等のエポキシ化合物との付加体、等が挙げられる。
 【0010】エポキシ樹脂中に化3の骨格構造を含む例として、テトラグリシルメタキシリレンジアミンで代表されるアミノ基含有エポキシ化合物などが挙げられる。又、硬化剤中に化3の骨格構造を含む例として、ビスアミノメチルシクロヘキサン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等のジアミン類、これらのジアミン類とアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸等のジカルボン酸類とのポリアミノアミド化合物、ホルムアルデヒドおよびフェノールとの反応で得られるマンニッヒ塩基、アクリルニトリル、メチルメタクリレート等のビニル化合物との付加体、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ブチルグリシルエーテル等のエポキシ化合物との付加体、等が挙げられる。上記エポキシ樹脂中、又は硬化剤中の化3の骨格構造として、化4に示す骨格構造のものが望ましい。

【0011】

【化4】



【0012】本発明に用いられるウレタン樹脂組成物は、化5の骨格構造を有する多価イソシアネート化合物およびイソシアネート基と反応可能なポリオール樹脂から成る組成物を含むウレタン樹脂組成物である。

【0013】

【化5】



【0014】化5の骨格構造を有する多価イソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、インホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、キシリレンジイソシアネート等が挙げられるがこれらの中で化4に示すものが好ましい。イソシアネート基と反応可能なポリオール樹脂としては、一般に塗料用に使用されるポリオール樹脂が使用でき、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等が挙げられる。

【0015】上記の塗膜形成成分の中でも特に好ましいものとして、エポキシ樹脂とキシリレンジアミンあるいはその変性物とかなるエポキシ樹脂組成物、およびポリオール樹脂とキシリレンジイソシアネート化合物とかなるウレタン樹脂組成物が挙げられる。

【0016】本発明における化3の骨格構造を有する塗膜形成成分の添加量は、硬化塗膜形成後に塗膜中に化3の骨格として0.05～20重量%含まれることが適当であり、特に好ましくは0.5～10重量%である。化3の骨格が上記0.05重量%未満であると充分な酸素捕捉性を発揮できないことがあり、一方、化3の骨格が上記20重量%を超えると耐久性の面から塗料に適さない場合がある。

【0017】本発明に用いられる酸化触媒としてはコバルト、マンガン、鉄、鉛、ジルコニウム等の酢酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩等の、有機塩、無機塩類、キレート化合物等の遷移金属化合物があげられる。添加される触媒の配合比率は塗膜形成成分の0.0005～1.0重量%が好ましく、特に好ましいのは0.001～5重量%の範囲である。

【0018】本発明に使用される塗料は必要に応じてケトン類、エステル類、アルコール類、芳香族あるいは脂肪族炭化水素類あるいはこれらの混合溶剤に溶解、分散して使用することができる。さらに、必要に応じてこの塗料には着色顔料、体质顔料、防錆顔料、改質樹脂、添加剤等を上記塗膜形成成分に対して1～90.0重量%の割合で配合することにより塗料化することができる。このようにして得られた酸素捕捉性塗料を塗装することにより得られる塗膜には、酸化触媒を含まない場合に比べて非常に大きな酸素吸収が見られ、酸素透過率がりもしくは極めて小さくなる。更には、本発明の酸素捕捉性塗料を鉄板の上に塗装したものは防食性において顕著な効果がみられる。

【0019】本発明による塗料には必要に応じて下塗り塗料及び/または上塗り塗料を塗装することが可能で、複層塗装系にすることによりより優れた酸素捕捉性を維持發揮できる。また本発明の塗料は酸素捕捉性を有し酸素の透過率を低下することに優れていることから被塗物として金属の他に、プラスチック、コンクリート等の無機質材料、紙等にも塗装することも有用である。

【0020】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお実施例中の「部」、「%」は重量基準である。

【0021】実施例1

搅拌翼、還流コンデンサ、窒素ガス導入管及び温度計を備えた内容積2リットルの4つ口フラスコにフェノールを319.4g(3.4モル)とメタキシリレンジアミンを231g(1.7モル)仕込み80～90°Cに昇温した。搅拌しながら329.6gの37%ホルマリンを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、100°Cまで昇温して、1.5時間反応させた後、さらに脱水しながら約2時間かけて160°Cまで昇温して生成水280gを留去し、反応を終了し、希釈溶剤を400g加えた。こうして活性水素当量368の硬化剤(A)を得た。

【0022】エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、商品名:エピコート1001)100部にナフテン酸マンガン溶液(マンガン濃度として5%)を1.5部加えてここに芳香族炭化水素、ケトン類、エステル類、アルコール類から成る混合溶剤70部に溶解し搅拌した。ここに上記硬化剤(A)を49部加えて更に搅拌し、水平、平滑に保ったポリエステルフィルム上に乾燥膜厚が200μmになるように塗装し、室温で1週間乾燥した。その後このフィルムをポリエステルフィルムよ

(4)

特開平6-329952

6

5

り剥離し酸素が透過しないようにアルミコーティングしたポリエチレン製の2重の袋に入れヒートシールし空気と一緒に閉じ込め1週間23℃に保存した。1週間経過後アルミ袋内の酸素濃度及びガス体積を測定することにより1週間保存での酸素の減少体積を求め、膜重量当りの酸素吸収速度を算出した。この時の酸素吸収速度は0.01cc/g・日(0℃、1気圧で換算した酸素ガス体積、乾燥膜重量1g当り、以下同じ)であった。

【0023】比較例1

実施例1のナフテン酸マンガンを添加しないで膜をつくり実施例1と同様に酸素吸収速度を求める0.001cc/g・日であり実施例1に比較し非常に小さな値であった。

【0024】実施例2

アクリルポリオール樹脂(日本ユビカ(株)製、商品名:ユビカコートAC3260、固形分50%、水酸基価4.6)100部にナフテン酸コバルト(コバルト濃度5%)0.6部と臭化コバルト0.13部を加えて溶剤として酢酸エチルを25部とメチルエチルケトンを25部加えて均一に溶解した。ここにメタキシリレンジインシアネット系ポリマー(武田薬品(株)製、商品名:タケネートD110N、固形分7.5%、NCO当量3.59.)を30部混合し、よく攪拌した。この溶液より実施例1の方法にて塗膜を作成し、酸素吸収速度を測定したところ0.01cc/g・日であった。

【0025】比較例2

実施例2の中のナフテン酸コバルトと臭化コバルトを添加しない溶液より作成した塗膜の酸素吸収速度は0.001cc/g・日と実施例2に比較し非常に小さな値であった。

【0026】実施例3

搅拌翼、逆流コンデンサ、窒素ガス導入管及び温度計を備えた内容積4リットルの4つ口フラスコにフェノールを70.5g(7.5モル)とメタキシリレンジアミンを102.0g(7.5モル)仕込み80~90℃に昇温した。搅拌しながら40.5gの37%ホルマリンを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃まで昇温して、1.5時間反応させた後、さらに脱水しながら約2時間かけて160℃まで昇温して生成水34.5gを留去し、反応を終了した。上記の操作により、活性水素当量71の硬化剤(B)を得た。

【0027】エポキシ樹脂(袖化シェルエボキシ(株)製、商品名:エピコート828)100部にナフテン酸コバルト溶液(コバルト濃度6%)を1.4部加えよく搅拌し、さらに上記硬化剤(B)を30部加え、さらに前記混合溶剤を100部加えて均一に溶解した溶液(C)を作成した。この溶液(C)より実施例1の方法

にて膜を作成し、80℃1時間熱風乾燥機中にて乾燥しその後実施例1と同様に酸素吸収速度を測定したところ0.06cc/g・日であった。

【0028】比較例3

実施例3のナフテン酸コバルトを加えない溶液(D)を作成し、同様に膜をつくり酸素吸収速度を測定すると0.001cc/g・日であり実施例3に比べ非常に小さかった。

【0029】実施例4

10 実施例3により作成した膜の酸素透過率を酸素透過率測定機(MOCON社製、型式:OX-TRAN2/20)にて試料ガスに乾燥空気を用いて23℃相対湿度60%で測定したところ透過率0cc/m²・日であった。このとき比較例3の膜の酸素透過率は5.8cc/m²・日であった。

【0030】実施例5

実施例3の溶液(C)をサンドブラスト処理鉄板に乾燥膜厚が15.0μmになるようにエアスプレー塗装し翌日80℃1時間乾燥し、その後試験板の裏面及び端面を塗20化ビニル樹脂塗料で塗り込み2週間後防食試験を行った。防食試験は試験面を40℃、裏面を20℃に保持した恒温水槽に浸漬し6日後取り出し観察した。試験面に黒錆はなく良好であった。

【0031】比較例5

比較例3の溶液(D)により実施例5の方法にて防食試験を行った結果、試験面全体に黒錆の発生が見られた。

【0032】実施例6

前記エピコート828を34部、酸化チタンを20部、タルクを32部、前記混合溶剤を14部加えてガラスピーズを用いてサンドミルにて塗料化し、塗料(E)を作成した。この塗料(E)100部に前記ナフテン酸コバルト溶液を4.4部加えさらに前記硬化剤(B)を10部加えて混合し実施例1の方法にてポリエステルフィルム上にスプレー塗装し、3回塗りにて乾燥膜厚36.5μmの膜を作成した。塗装後10日間乾燥し実施例2の方法にて酸素透過率を測定したところ酸素透過率は0cc/m²・日であった。

【0033】比較例6

実施例6の塗料(E)に前記ナフテン酸コバルトを加え40 ないでその他は実施例6と同様にして乾燥膜厚40.3μmの膜を作成し酸素透過率を測定したところ6.1cc/m²・日であった。

【0034】

【発明の効果】本発明の塗料を塗装すると、塗膜の酸素捕捉性により酸素バリア性が得られ、優れた防食性を発揮できる。

(5)

特開平6-329952

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ³	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 163/00	P J N			
175/04	P H P			
	P H W			

(72)発明者 関 嘉位郎
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社プラスチックスセンタ
ー内
(72)発明者 西村 敏秋
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三
菱瓦斯化学株式会社内

(72)発明者 朝倉 光彦
大阪市此花区西九条6丁目1番124号 大
日本塗料株式会社内
(72)発明者 松田 充弘
大阪市此花区西九条6丁目1番124号 大
日本塗料株式会社内
(72)発明者 篠原 稔雄
大阪市此花区西九条6丁目1番124号 大
日本塗料株式会社内